

XP-002291644

00-00-00

1-2

2

c:\epodata\sea\eplogf\External.log

AN - 138:39049 CA

ED - Entered STN: 16 Jan 2003

TI - Process for producing 2-alkyl-2-adamantyl (meth)acrylate

IN - Yamaguchi, Masao; Hirota, Yoshihiro; Shiigi, Hirofumi; Ohshima, Eiji

PA - Tokuyama Corporation, Japan

SO - PCT Int. Appl., 25 pp.

CODEN: PIXXD2

DT - Patent

LA - Japanese

IC - ICM C07C069-013

ICS C07C069-54; C07C067-08; C07C067-03; C07B061-00

CC - 24-8 (Alicyclic Compounds)

Section cross-reference(s): 74

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PN	WO02100816	A1	20021219	WO 2002-JP5541	20020605
	W: CN, IN, KR, US				
	RW: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,				
	PT, SE, TR				
	JP2003055301	A2	20030226	JP 2002-165328	20020606
PRAI-	JP 2001-172087	A	20010607		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
------------	-------	------------------------------------

WO 2002100816	ICM	C07C069-013
	ICS	C07C069-54; C07C067-08; C07C067-03; C07B061-00

OS - MARPAT 138:39049

AB - A metal 2-alkyl-2-adamantyl alcoholate is reacted with (meth)acrylic anhydride or with an ester of a C2-8 alc. having a double bond between the .alpha.- and .beta.-positions with (meth)acrylic acid to produce a 2-alkyl-2-adamantyl (meth)acrylate. 2-Alkyl-2-adamantyl (meth)acrylates are materials for semiconductor resists. A tertiary amine compd. may be added to the reaction system during the esterification, whereby the target compd. can be obtained at a higher conversion. 2-Methyl-2-adamantyl acrylate was prepd. in 63% yield by the title process.

ST - alkyladamantyl methacrylate prepn semiconductor resist material;  
methyladamantyl acrylate prepn semiconductor resist material;  
esterification metal alkyladamantyl alcoholate

IT - Esterification

(process for producing 2-alkyl-2-adamantyl (meth)acrylate by reaction of metal 2-alkyl-2-adamantyl alcoholate with (meth)acrylic anhydride or alkenyl (meth)acrylate)

IT - Amines, reactions

RL: RGT (Reagent); RACT (Reactant or reagent)

(tertiary; process for producing 2-alkyl-2-adamantyl (meth)acrylate by reaction of metal 2-alkyl-2-adamantyl alcoholate with (meth)acrylic anhydride or alkenyl (meth)acrylate in presence of tertiary amines)

IT - 177080-67-0P, 2-Methyl-2-adamantyl methacrylate 249562-06-9P,  
2-Methyl-2-adamantyl acrylate 303186-14-3P, 2-Ethyl-2-adamantyl acrylate  
RL: IMF (Industrial manufacture); SPN (Synthetic preparation); PREP  
(Preparation)

(process for producing 2-alkyl-2-adamantyl (meth)acrylate by reaction of metal 2-alkyl-2-adamantyl alcoholate with (meth)acrylic anhydride or alkenyl (meth)acrylate)

IT - 74-96-4, Ethyl bromide 75-16-1, Methyl magnesium bromide 700-58-3, 2-Adamantanone 760-93-0, Methacrylic anhydride 937-41-7, Phenyl acrylate 2051-76-5, Acrylic anhydride 2177-18-6, Vinyl acrylate 4245-37-8, Vinyl methacrylate 7439-93-2, Lithium, reactions 93942-70-2, Isopropenyl methacrylate 138744-95-3  
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(process for producing 2-alkyl-2-adamantyl (meth)acrylate by reaction of metal 2-alkyl-2-adamantyl alcoholate with (meth)acrylic anhydride or alkenyl (meth)acrylate)

IT - 121-44-8, Triethylamine, reactions 57951-36-7, Dimethylaminopyridine  
RL: RGT (Reagent); RACT (Reactant or reagent)

(process for producing 2-alkyl-2-adamantyl (meth)acrylate by reaction of metal 2-alkyl-2-adamantyl alcoholate with (meth)acrylic anhydride or alkenyl (meth)acrylate)

RE.CNT 9 THERE ARE 9 CITED REFERENCES AVAILABLE FOR THIS RECORD

RE

- (1) Daicel Chemical Industries Ltd; JP 200197926 A 2001
- (2) Mitsubishi Gas Chemical Co Inc; EP 1215193 A2 2002 CA
- (3) Mitsubishi Gas Chemical Co Inc; US 200277499 A1 2002
- (4) Mitsubishi Rayon Co Ltd; JP 2000229911 A 2000 CA
- (5) Sumitomo Chemical Co Ltd; JP 2000309558 A 2000 CA
- (6) Tokuyama Corp; JP 200038362 A 2000
- (7) Tokuyama Corp; WO 0210112 A1 2002 CA
- (8) Tokuyama Corp; JP 20023448 A 2002
- (9) Tokuyama Corp; JP 200253522 A 2002

?

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 12 月 19 日 (19.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/100816 A1

(51) 国際特許分類: C07C 69/013, 69/54,  
67/08, 67/03, C07B 61/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/05541

(22) 国際出願日: 2002 年 6 月 5 日 (05.06.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2001-172087 2001 年 6 月 7 日 (07.06.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP];  
〒745-0053 山口県 徳山市 御影町 1 番 1 号 Yamaguchi  
(JP).

廣田 吉洋 (HIROTA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒745-0053 山  
口県 徳山市 御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内 Ya-  
maguchi (JP). 椎木 啓文 (SHIIGI, Hirofumi) [JP/JP]; 〒  
745-0053 山口県 徳山市 御影町 1 番 1 号 株式会社ト  
クヤマ内 Yamaguchi (JP). 大島 栄治 (OHSHIMA, Eiji)  
[JP/JP]; 〒745-0053 山口県 徳山市 御影町 1 番 1 号 株  
式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 高畑 靖世 (TAKAHATA, Yasuyo); 〒170-0013  
東京都 豊島区 東池袋 3 丁目 1 番 4 号 メゾンサン  
シャイン 1004 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, IN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口 真男 (YA-  
MAGUCHI, Masao) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県 徳山市  
御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING 2-ALKYL-2-ADAMANTYL (METH)ACRYLATE

(54) 発明の名称: 2-アルキル-2-アダマンチル(メタ) アクリレートの製造方法

(57) Abstract: A metal 2-alkyl-2-adamantyl alcoholate [wherein the alkyl has 1 to 6 carbon atoms and the metal is lithium or -MgX (X is halogeno)] is reacted with (meth)acrylic anhydride or with an ester of a C<sub>2-8</sub> alcohol having a double bond between the  $\alpha$ - and  $\beta$ -positions with (meth)acrylic acid to produce a 2-alkyl-2-adamantyl (meth)acrylate. A tertiary amine compound may be added to the reaction system during the esterification, whereby the target compound can be obtained at a higher conversion.

(57) 要約:

金属 2-アルキル-2-アダマンチルアルコール (但し、ア  
ルキルは炭素数 1~6 であり、金属は Li 原子又は -MgX (但し、  
X はハロゲン原子である) である。) と、

(メタ) アクリル酸無水物又は  $\alpha$ ,  $\beta$  位に二重結合を有する炭素数  
2~8 のアルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル化合物とを  
反応させて 2-アルキル-2-アダマンチル(メタ) アクリレート  
を製造する。エステル化反応の際に反応系に 3 級アミン化合物を加  
えることにより、より高い転化率で目的化合物を得ることができる。

## 1

## 明細書

## 2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレートの製造方法

## 5 技術分野

本発明は、半導体レジストの原料として有用な2-アルキル-2-アダマンチルアクリレート、及び2-アルキル-2-アダマンチルメタクリレート(以下、これら化合物を2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレートと略記する)の製造方法に関する。

10

## 背景技術

アルキルアダマンチル(メタ)アクリレート等のアルキルアダマンチルエステルを原料として製造されるレジストは、半導体製造プロセスにおけるドライエッチング耐性が高いことが知られており  
15 (例えば特開平5-265212号公報)、半導体用レジスト材料としての将来性が注目されている。

アルキルアダマンチルエステルの製造方法としては、有機金属化合物からなるアルキル化試薬を用いて2-アダマンタノンアルキル化し、次いで得られる金属アルキルアダマンチルアルコラートを  
20 酸ハロゲン化物を用いてエステル化する方法が知られている(特開平10-182552号公報等)。

酸ハロゲン化物として(メタ)アクリル酸クロライドを用いる上記エステル化反応においては、何らかの副反応により塩素化物が副生することが確認されている。この塩素化物は得られるレジスト材料に不純物として混入し、たとえ少量の混入量の場合でもレジスト  
25 材料の性能を低下させる問題がある。更に、(メタ)アクリル酸クロライドは反応性が高いため長期保存安定性に欠け、反応原料として

使用し難い問題がある。

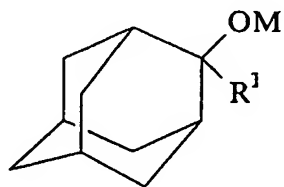
#### 発明の開示

本発明は、金属 2-アルキル-2-アダマンチルアルコール化合物（以下、金属化合物と略記する場合がある。）をエステル化する  
5 際に、エステル化剤として（メタ）アクリル酸ハロゲン化物等のハロゲン化物を用いることなく、2-アルキル-2-アダマンチル（メタ）アクリレートを製造する方法を提供することを目的とする。この方法により、得られるエステル中に塩素化物が副生することを本  
10 質的に抑制し、その結果レジスト材料等の用途に好適な高純度エステルを高収率で製造することができる。

本発明者らは、上記目的を達成するために種々検討しているうちに、エステル化剤として、（メタ）アクリル酸無水物、或いは  $\alpha$ ,  $\beta$   
15 位に二重結合を有する炭素数 2～8 のアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化合物を用いることにより、収率良く、また本質的に塩素化物を副生することなく、レジスト等の用途に好適な 2-アルキル-2-アダマンチル（メタ）アクリレートを製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

従って、上記目的を達成する本発明は以下に記載するものである。

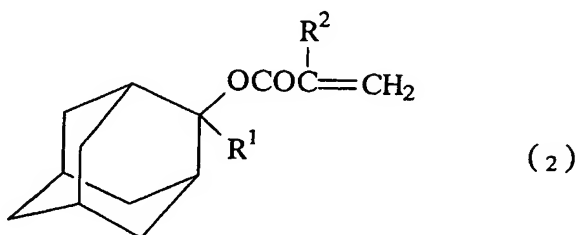
20 [1] 下記式（1）で示される金属 2-アルキル-2-アダマンチルアルコール化合物と、



(1)

{但し、 $R^1$ は炭素数1～6のアルキル基であり、MはLi原子又は  
 $-MgX$ （但し、Xはハロゲン原子である）である。}

（メタ）アクリル酸無水物、又は $\alpha$ 、 $\beta$ 位に二重結合を有する炭素  
 数2～8のアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化合物と  
 5 を反応させることを特徴とする下記式（2）で示される



（但し、 $R^2$ は水素原子又はメチル基である。）

10 2-アルキル-2-アダマンチル（メタ）アクリレートの製造方法。

〔2〕 金属2-アルキル-2-アダマンチルアルコール化合物、及び2-アルキル-2-アダマンチル（メタ）アクリレートの  
 アルキル基がメチル基又はエチル基である〔1〕に記載の2-アル  
 キル-2-アダマンチル（メタ）アクリレートの製造方法。

15 〔3〕  $\alpha$ 、 $\beta$ 位に二重結合を有する炭素数2～8のアルコール  
 と（メタ）アクリル酸とのエステル化合物が、（メタ）アクリル酸ビ  
 ニル又は（メタ）アクリル酸イソプロペニルである〔1〕に記載の  
 2-アルキル-2-アダマンチル（メタ）アクリレートの製造方法。

〔4〕 式（1）で示される金属2-アルキル-2-アダマンチ  
 20 ルアルコール化合物と、（メタ）アクリル酸無水物又は $\alpha$ 、 $\beta$ 位に  
 二重結合を有する炭素数2～8のアルコールと（メタ）アクリル酸  
 とのエステル化合物とを反応させる際に、3級アミン化合物を、金  
 属2-アルキル-2-アダマンチルアルコール化合物に対して0.

0.1 ~ 0.5 当量存在させることを特徴とする上記〔1〕に記載の製造方法。

5 本発明においては、金属 2-アルキル-2-アダマンチルアルコール化合物と、(メタ)アクリル酸無水物または  $\alpha$ ,  $\beta$  位に二重結合を有する炭素数 2 ~ 8 のアルコールと (メタ)アクリル酸とのエステル化合物と反応させるので、2-アルキル-2-アダマンチル (メタ)アクリレートを収率良く製造できる。本製造方法においては、酸クロライドのような塩素を含むエステル化剤を用いていないので、得られる 2-アルキル-2-アダマンチル (メタ)アクリレートは、副生する塩素化物含有量が少ない。このためこれを用いて製造するレジストは性能が高い。

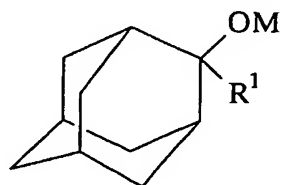
また、3 級アミンを反応系に添加する場合は、転化率が向上する。

発明を実施するための最良の形態

15 以下、本発明を詳細に説明する。

(金属化合物)

本発明製造方法に用いる一方の出発原料の金属化合物は、下記式 (1) で示される金属 2-アルキル-2-アダマンチルアルコール化合物である。



(1)

ここで、R¹ は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。半導体用レジ

スト材料の原料としての有用性が高いという観点からは、 $R^1$ はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の炭素数1～3のアルキル基が好ましい。アルキル基の炭素数が6を越えるものも用いることができるが、入手の容易さ、及び炭素数が6を越えることにより生じる利点が特に無いので、炭素数は上記範囲が好ましい。

MはLi原子、又は $-MgX$ を表す。ここでXはハロゲン原子を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。金属化合物の入手の容易さから、ハロゲン原子としては塩素原子又は臭素原子が好ましい。さらに反応性の観点から、臭素原子が最も好ましい。

本発明で好適に使用できる前記式(1)で示される金属化合物のうち、ハロゲン化マグネシウム2-アルキル-2-アダマンチルアルコールの具体例としては、塩化マグネシウム2-メチル-2-アダマンチルアルコール化合物、臭化マグネシウム2-メチル-2-アダマンチルアルコール化合物、塩化マグネシウム2-エチル-2-アダマンチルアルコール化合物、臭化マグネシウム2-エチル-2-アダマンチルアルコール化合物等が挙げられる。

これらの金属化合物の中でも、製造のしやすさの観点から、臭化マグネシウム2-メチル-2-アダマンチルアルコール化合物が特に好ましい。

上記ハロゲン化マグネシウム2-アルキル-2-アダマンチルアルコール化合物は、2-アダマンタノンとグリニャール試薬とから簡単に製造できる。グリニャール反応自体は当業者に周知のものである。

原料の2-アダマンタノンは、試薬あるいは工業用として市販されているものをそのまま、或いは必要に応じて再結晶、昇華等による精製を行った後、使用する。



上記グリニャール試薬を用いて製造する金属化合物は、そのまま、  
或いは必要に応じて濾過、洗浄等の精製を行って、本発明製造方法  
の出発原料として用いることができる。

前記式(1)で示される金属化合物は、該化合物がリチウム 2-  
5 アルキル-2-アダマンチルアルコール化合物である場合には、  
2-アダマンタノンとアルキルリチウムとを原料として公知の各  
種方法で製造したもの等が使用できる。

このリチウム 2-アルキル-2-アダマンチルアルコール化合  
物は前述のように何れの方法で調製しても良いが、以下に示す製造  
10 方法が特に好ましい。

即ち、2-アダマンタノン及びハロゲン化アルキル化合物を含有  
する溶液または懸濁液(以下、有機原料液ともいう。)と金属リチウ  
ムとを混合して直接反応させることにより、リチウム 2-アルキル  
-2-アダマンチルアルコール化合物を得るものである。

15 上記の製造方法によれば、グリニャール試薬を用いる場合よりも  
高い収率で目的物を得ることができる。しかも別途合成されたアル  
キルリチウムを使用していないので、高価で化学的に不安定なアル  
キルリチウムの価格や保存安定性の問題に煩わされる必要がない。

ハロゲン化アルキル化合物は下記式(3)

20



(式中、 $R^1$ は炭素数 1~6 のアルキル基であり、X はハロゲン原子  
である。)で示される。

25 ハロゲン化アルキル化合物としては、特に限定されず、アルキル  
ブロマイド、アルキルアイオダイド、アルキルクロライド等が使用  
できる。原料の入手が容易なことから、炭素数 1~6 のアルキル基

を有するアルキルクロライド又はアルキルブロマイドが好ましい。反応性が高い点からは、アルキルブロマイド又はアルキルアイオダイドが好ましい。具体的には、塩化ブチル、塩化ペンチル、塩化ヘキシル、臭化メチル、臭化エチル、臭化ブチル、よう化メチル、よう化エチル等が例示できる。

該ハロゲン化アルキルの使用量は、2-アダマンタノンの転化率の高さの点を考慮すると、モル比で2-アダマンタノン：ハロゲン化アルキル化合物＝1：1～1：1.2が望ましい。

上記2-アダマンタノン、及びハロゲン化アルキル化合物を溶解若しくは分散させる溶媒若しくは分散媒としては、金属リチウム、アルキルリチウム、およびリチウムアルコキシドに対して安定な有機溶媒が使用できる。このような有機溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、およびこれらの混合溶媒等が挙げられる。

これら有機溶媒の使用量は特に限定されないが、釜収率、溶解度、反応速度の観点から、2-アダマンタノンの濃度が0.01～1.0 mol/l、特に0.1～5 mol/lとなる様にすることが好ましい。

2-アダマンタノンとハロゲン化アルキル化合物とを含有する溶液または懸濁液（有機原料液）と、金属リチウムとを混合して反応させる方法としては、有機原料液を金属リチウムの懸濁液に徐々に添加して混合する方法が好ましい。この方法によれば、発熱量を容易に制御でき、また初めに金属リチウムの表面を活性化させることになるので反応を迅速に進行させることができる。

この際、使用する金属リチウムは、顆粒状、薄片状、微粒子状等の表面積の大きいものが好ましく、このような形状のものをを用いる

ことにより反応速度が大きくなる。

また、金属リチウムに上記有機原料液を添加する速度は、用いるハロゲン化アルキル化合物の種類によって異なり、一概に規定することはできないが、反応温度が、ハロゲン化アルキル化合物の沸点又は用いた有機溶媒の沸点のいずれか低い方の温度を上回らないように有機原料液の添加速度を調節することが望ましい。

特に、ハロゲン化アルキル化合物がよう化アルキルの場合は、反応温度を0℃以下に保って有機原料液を添加することが望ましい。これにより副反応を抑制できる。

10 ハロゲン化アルキル化合物が臭化物の場合は、上記条件を満足し、且つ反応温度が20℃以上の温度（即ち、20℃～臭化アルキル化合物の沸点又は用いた有機溶媒の沸点いずれか低い方の温度）となるように調節しながら有機原料液を添加することが望ましい。これにより金属リチウムの失活を防止できる。なお、有機原料液の滴下  
15 に際しては溶媒の攪拌を行うことが好ましい。

金属リチウムの総添加量は特に限定されない。しかし、収率および金属リチウムの過剰使用防止の観点から、2-アダマンタノン1モルに対して金属リチウムを1.6～2.4グラム原子、特に1.8～2.2グラム原子を添加することが好ましい。

20 なお、後述するエステル化反応を引続き行う場合には、上記反応終了後の反応液中に金属リチウムが殆ど残らないようにすることが好ましい。このため金属リチウムの添加量は2-アダマンタノン1モルに対して2グラム原子以下、特に1.8～2.0グラム原子とすることが好ましい。

25 上記アルキル化反応の反応時間は、金属リチウムの添加速度や、反応熱の除去効率などによって異なるが、通常0.5時間～48時間が好ましい。また、金属リチウムの失活を防ぐため、アルゴン等

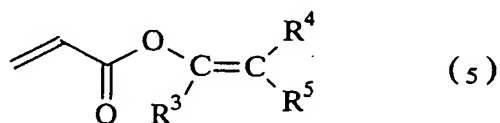
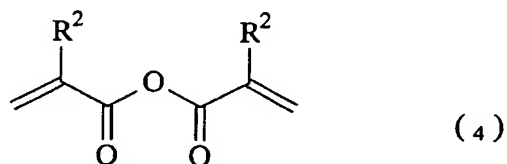
の不活性雰囲気下で反応を行うことが望ましい。

上記反応により、リチウム 2-アルキル-2-アダマンチルアルコール化合物を得ることができる。

本発明においては、このリチウム 2-アルキル-2-アダマンチルアルコールを必要により単離し、精製して用いることができる。

#### (エステル化剤)

本発明において使用する他方の出発原料であるエステル化剤は、下記式(4)で示される(メタ)アクリル酸無水物、又は下記式(5)で示される $\alpha$ 、 $\beta$ 位に二重結合を有する炭素数 2～8 のアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化合物である。



ここで、式(4)、(5)中、 $\text{R}^2$ は水素原子またはメチル基を表す。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は水素原子またはアルキル基又は置換基を有しても良いアリール基を表し、 $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ 又は $\text{R}^4$ と $\text{R}^5$ が互いに繋がって環状となっても良い。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ の炭素数の合計は 0～6 である。

式(4)で表される(メタ)アクリル酸無水物としては、アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物が好ましい。また、これらの混合

酸無水物も使用できる。

式(5)で表される $\alpha$ ,  $\beta$ 位に二重結合を有する炭素数2~8のアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化合物としては、(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸イソプロペニル、(メタ)アクリル酸1-シクロヘキセニル、(メタ)アクリル酸2, 6-ジメチル-1-シクロヘキセニル、(メタ)アクリル酸1-フェニルエテニル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸4-ニトロフェニル等を例示できる。特に、入手のしやすさの点から、(メタ)アクリル酸ビニル、(メタ)アクリル酸イソプロペニル、(メタ)アクリル酸フェニルが好ましい。

これらのエステル化剤は、公知の方法で合成されたものが制限なく使用できる。例えば酸無水物の合成方法としては、1986年テトラヘドロンレターズ27巻41号4937ページに報告されているような塩化メチレン中、塩化チオニルを用いる方法、米国特許247689号に示されるような酢酸銅の存在下、ジケテンとの反応による方法等が挙げられる。また、 $\alpha$ ,  $\beta$ 位に二重結合を有する炭素数2~8のアルコールと(メタ)アクリル酸とを用いるエステル化合物の合成方法は、英国化学会誌C, 1968年2016ページ、Journal of Polymer Science, A-1, 第4巻, 1966年, 1191ページ、Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 24, 1951, 851 (engl. Ausg. S. 967, 969)、Zh. Obshch. Khim., 24, 1954, 450 (engl. Ausg. S. 459)、アメリカ化学会誌第83巻1961年851ページ、Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.) 1967年, 2403ページ等に記載されている。

これらのエステル化剤は、そのまま、または溶媒に溶解して、後述するエステル化反応に供することができる。

(エステル化反応)

- 5      本発明においては、上記式(1)で表される金属化合物と、式(4)または式(5)で表されるエステル化剤とを反応させ、本発明の目的化合物である式(2)で表される2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレートを製造する。

10      この反応は上記化合物を互いに混合することにより行う。反応溶媒の使用により作業性が向上し、更に反応温度の制御が容易になる。

15      反応に用いる溶媒としては、金属化合物、及びエステル化剤と反応を起さないものであれば任意の溶媒を利用できる。具体的には、エチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒等を例示できる。

前記溶媒中の金属化合物の濃度は、 $0.01 \sim 10 \text{ mol/l}$ が好ましく、 $0.1 \sim 5 \text{ mol/l}$ が、取扱い上より好ましい。

反応に使用するエステル化剤の量は、金属化合物1モルに対し、 $0.9 \sim 1.3$ モルが好ましい。

- 20      金属化合物とエステル化剤との混合方法は、特に制限されず、金属化合物溶液にエステル化剤またはその溶液を添加する方法や溶媒中に金属化合物(或いはその溶液)とエステル化剤(或いはその溶液)とをそれぞれ別々に同時に加える方法であっても良い。これらのうち、エステル化剤またはその溶液に金属化合物溶液を添加する  
25      方法が、得られる目的化合物の重合を抑制できるので好ましい。

金属化合物溶液をエステル化剤またはその溶液に加える場合、反応温度を制御しながら、比較的時間をかけて、少量ずつ、連続的ま

たは間欠的に金属化合物溶液を滴下することが好ましい。従って、製造規模の大小によっても異なるが、通常の滴下時間は、1～24時間程度になる場合が多い。

反応時間は滴下時間の長短によっても異なるが、通常滴下終了後  
5 0.5～6時間とすることが好ましい。

エステル化反応温度は、 $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、反応速度と重合防止の兼合いから $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。

エステル化剤や金属化合物の失活を防ぐ観点から、反応は窒素やアルゴンのような不活性雰囲気下で行うことが望ましい。

10 さらに、エステル化反応の際に反応系に3級アミン化合物を加えることにより、より高い転化率でエステル化合物を得ることができる。1級及び2級アミンを反応系に添加する場合は、エステル化剤である(メタ)アクリル酸無水物、又はアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化合物と反応してアミドを生成するので、アミ  
15 ンの添加効果は認められない。

3級アミン化合物は、特に限定されないが、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N-メチルピペリジン、N-メチルモルホリン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,7-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-6-エン、1,8-ジアザビシクロ  
20 [5.4.0]ウンデカ-7-エン等の環状、または非環状の脂肪族3級アミンや、ジメチルアニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン等の芳香族3級アミンを用いることができる。

該3級アミン化合物の添加量は、金属2-アルキル-2-アダマンチルアルコール化合物に対して当量加える必要は無く、通常0.  
25 01当量から0.5当量で十分である。0.01当量より少ないと3級アミン化合物の添加効果が低く、0.5当量以上入れてもそれ以上の転化率の向上は認められない。

該 3 級アミン化合物の添加方法、添加時期は、エステル化剤の添加方法や反応温度等によって影響されず、任意である。例えば、金属 2-アルキル-2-アダマンチルアルコール化合物と 3 級アミン化合物を混合してからエステル化剤と反応させても良い。また、  
5 金属 2-アルキル-2-アダマンチルアルコール化合物とエステル化剤を反応させた後、反応液に 3 級アミン化合物を加えて更に反応させても良い。

反応系には、金属化合物と反応しない重合禁止剤を加えておいても良い。このような重合禁止剤としては、フェノチアジン等のフェ  
10 ノール性水酸基を持たない禁止剤が挙げられる。

エステル化反応終了後、反応液から目的物を回収する際には、公知の各種精製手段を用いることができる。具体的には、水洗い、溶媒抽出、カラムクロマトグラフィー、蒸留、再結晶等の精製手段が例示できる。

15

### 実施例

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

なお、エステル化の際の転化率は以下の方法で算出した。まず、  
20 反応混合物を水に注いでジエチルエーテルで抽出し、得られる抽出液をガスクロマトグラフィーで分析した。得られたガスクロマトグラムの 2-アルキル-2-アダマンタノール（金属 2-アルキル-2-アダマンチルアルコール由来）のピーク面積と、生成物である 2-アルキル-2-アダマンチル（メタ）アクリレートのピーク  
25 面積の合計で、2-アルキル-2-アダマンチル（メタ）アクリレートのピーク面積を除いて算出した百分率を転化率とした。

収率は、単離した 2-アルキル-2-アダマンチル（メタ）アク



リレートを、使用した 2-アダマンタノンの重量を用いて算出される 2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート理論量で除して百分率で示した。

## 5 実施例 1

窒素雰囲気下、500 ml のフラスコに 2-アダマンタノン 30 g (0.2 mol) を仕込み、テトラヒドロフラン (THF) 90 g を加えて溶解させた。ここに、市販のメチルマグネシウムブロマイドの THF 溶液 (1.0 mol/l) 220 ml (0.22 mol) を反応液温度が 40℃ を超えないようにゆっくり滴下した。滴下終了後 1 時間攪拌し、臭化マグネシウム 2-メチル-2-アダマンチルアルコールの THF 溶液を得た。これにメタクリル酸無水物 37 g (0.24 mol) を反応液温度が 40℃ を超えないようにゆっくり滴下した。滴下終了後、4 時間室温で攪拌した (転化率 90%)。その後、液温度を 10℃ 以下に保ちながらメタノール 10 g と 10% 水酸化ナトリウム水溶液 16 g を加えて 1 時間攪拌し、その後有機層を分離した。有機層をさらに 10% 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、溶媒を減圧留去した。得られた残渣を 0.3 mm Hg の減圧下、85℃ から 90℃ で蒸留し、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートを 23.0 g 得た (収率 49%)。ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) で分析したところ、塩素が含まれている不純物は検出されなかった。

## 比較例 1

メタクリル酸無水物の代わりにメタクリル酸クロライドを用いて、実施例 1 に準じて 2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートを合成した。転化率 95%、単離収率は 54.9% であった。

得られた化合物をガスクロマトグラフ質量分析したところ、2-クロロ-2-メチルアダマンタンと考えられる不純物が0.5%検出され、さらに2種類の構造不明の塩素含有不純物が、それぞれ0.2%と0.1%検出され、構造不明の臭素含有不純物も0.1%検出された。

## 実施例 2

窒素雰囲気下、500 ml のフラスコに THF 30 g、金属リチウム 2.78 g (0.4 mol) を加えた。この懸濁液に、予め 2-アダマンタノン 30 g (0.2 mol)、臭化エチル 26.2 g (0.24 mol) を 90 g に溶解させた溶液を、窒素雰囲気下、反応温度が 40℃ 前後になるようにコントロールしながら滴下した。滴下終了後反応液を 45℃ に加温し、1 時間反応熟成を行った。目視で金属リチウムが消失したのを確認してから、さらに 45℃ で 1 時間攪拌し、リチウム 2-エチル-2-アダマンチルアルコールの溶液を得た。この溶液にアクリル酸無水物 22.0 g (0.21 mol) を反応温度を 40℃ 以下に保ちながら 2 時間かけて滴下した。滴下終了後 40℃ で 4 時間攪拌し反応を熟成させた (転化率 97%)。

20 反応熟成後、反応液 10℃ 以下に保ちながら、メタノール 10 g と 10% 水酸化ナトリウム水溶液 16 g を加えて 1 時間攪拌し、その後有機層を分離した。有機層を 10% 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、溶媒を減圧留去した。残渣を 0.3 mmHg の減圧下 80℃ から 85℃ で蒸留し、24.6 g の 2-エチル-2-アダマンチルアクリレートを得た (収率 53%)。これをガスクロマトグラフ質量分析計で分析したところ、塩素の含まれている不純物は検出されなかった。

## 実施例 3 ～ 7

メタクリル酸無水物の代わりに表 1 に示す化合物を用いて、実施例 1 に準じて 2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート  
5 ラフ質量分析計による分析結果を表 1 に示した。

表 1

実施例	エステル化剤	転化率 (%)	収率 (%)	塩素含有不 純物(GC- MS)
3	メタクリル酸ビニル	56.9	33.3	検出されず
4	メタクリル酸イソプロペニ ル	66.6	37.0	検出されず
5	メタクリル酸 2-フェニル エテニル	50.6	35.0	検出されず
6	アクリル酸ビニル	65.1	38.6	検出されず
7	アクリル酸フェニル	40.5	29.1	検出されず

## 実施例 8

10 実施例 1 に準じて、臭化マグネシウム 2-メチル-2-アダマンチルアルコールの THF 溶液を調製した。

次いで、予めメタクリル酸無水物 37 g (0.24 mol) と THF 100 ml を仕込んだ 500 ml のフラスコに、温度が 40℃ を超えないように保ちながら該 THF 溶液をゆっくり滴下した。滴  
15 下終了後 4 時間室温で攪拌した(転化率 91%)。次いで、反応液を 10℃ 以下に保ちながらメタノール 10 g と 10% 水酸化ナトリウム水溶液 16 g とを反応液に加えて 1 時間攪拌し、その後有機層を分離した。有機層を 10% 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、溶媒を減圧留去した。残渣を 0.3 mmHg の減圧下、85℃  
20 から 90℃ で蒸留し、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートを 26.3 g 得た(収率 56%)。このものをガスクロマトグラ

フ質量分析計で分析したところ、塩素の含まれる不純物は検出されなかった。

#### 実施例 9

- 5      メタクリル酸無水物の代わりにメタクリル酸ビニルを用い、実施例 8 に準じて 2-メチル-2-アダマンチルエステルを合成した。その際の転化率は 70.0%、収率は 34.0%であった。このものをガスクロマトグラフ質量分析計で分析したところ、塩素の含まれる不純物は検出されなかった。

10

#### 実施例 10

- 実施例 1 に準じて臭化マグネシウム 2-メチル-2-アダマンチルアルコールとメタクリル酸無水物を反応させた。この時の転化率は実施例 1 と同じ (90%) であった。この反応液に、室温でトリエチルアミン 2 g (0.02 mol、0.1 当量) を加えて 2 時間攪拌したところ、転化率は 98% まで向上した。以降の処理を実施例 1 に準じて行い、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート
- 15      トを 26.2 g 得た (収率 56%)。これをガスクロマトグラフ質量分析計で分析したところ、塩素の含まれる不純物は検出されなかった。
- 20      。

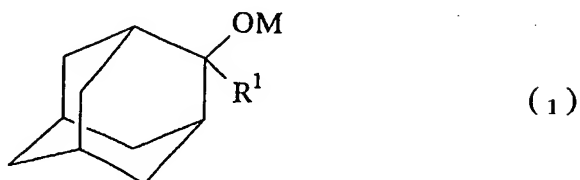
#### 実施例 11

- 実施例 1 に準じて臭化マグネシウム 2-メチル-2-アダマンチルアルコールの THF 溶液を調製した。ここに室温でジメチルアミノピリジン 1.2 g (0.01 mol、0.05 当量) を加え、続いてアクリル酸無水物を温度が 40℃ を越えないよう保ちながらゆっくり滴下した。滴下終了後、室温で 2 時間攪拌した。この時の転
- 25      。

化率は 99% であった。以降の処理を実施例 1 に準じて行い、2-メチル-2-アダマンチルアクリレートを得た。これをガスクロマトグラフ質量分析計で分析したところ、塩素の含まれる不純物は検出されなかった。

## 請求の範囲

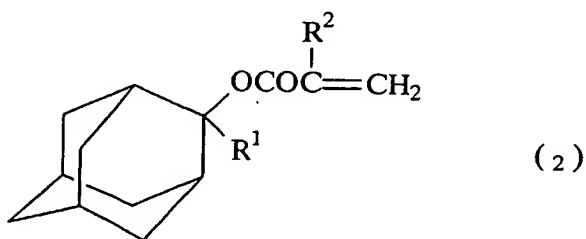
1. 下記式(1)で示される金属2-アルキル-2-アダマンチルアルコール化合物と、



5

{但し、 $R^1$ は炭素数1～6のアルキル基であり、MはLi原子又は-MgX(但し、Xはハロゲン原子である)である。}

(メタ)アクリル酸無水物又は $\alpha$ ,  $\beta$ 位に二重結合を有する炭素数2～8のアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化合物とを  
10 反応させることを特徴とする下記式(2)で示される



(但し、 $R^2$ は水素原子又はメチル基である。)

15 2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレートの製造方法。

2. 金属2-アルキル-2-アダマンチルアルコール化合物及び2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレートのアルキル基がメチル基又はエチル基である請求の範囲第1項に記載の2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレートの製造方法。

20 3.  $\alpha$ ,  $\beta$ 位に二重結合を有する炭素数2～8のアルコールと

(メタ) アクリル酸とのエステル化合物が、(メタ) アクリル酸ビニル又は(メタ) アクリル酸イソプロペニルである請求の範囲第1項に記載の2-アルキル-2-アダマンチル(メタ) アクリレートの製造方法。

- 5     4.     式(1)で示される金属2-アルキル-2-アダマンチルアルコラート化合物と、(メタ) アクリル酸無水物又は $\alpha$ ,  $\beta$ 位に二重結合を有する炭素数2~8のアルコールと(メタ) アクリル酸とのエステル化合物とを反応させる際に、3級アミン化合物を、金属2-アルキル-2-アダマンチルアルコラート化合物に対して0.
- 10     01~0.5当量存在させることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の2-アルキル-2-アダマンチル(メタ) アクリレートの製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05541

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C69/013, 69/54, 67/08, 67/03, C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C69/013, 69/54, 67/08, 67/03, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
DIALOG (STN), CASREACT (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2000-309558 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 November, 2000 (07.11.00), Claims (Family: none)	1-3 4
Y A	JP 2000-229911 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 22 August, 2000 (22.08.00), Par. Nos. [0037] to [0039] (Family: none)	1-3 4
Y A	JP 2000-38362 A (Tokuyama Corp.), 08 February, 2000 (08.02.00), Claim 4; Par. No. [0005] (Family: none)	1-3 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
23 July, 2002 (23.07.02)

Date of mailing of the international search report  
13 August, 2002 (13.08.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05541

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-97926 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Par. Nos. [0013], [0014] (Family: none)	1-3 4
E,X	EP 1215193 A2 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 19 June, 2002 (19.06.02), Par. No. [0025]; examples 5 to 7 & US 2002/77499 A1	1-4
P,X	JP 2002-3448 A (Tokuyama Corp.), 09 January, 2002 (09.01.02), Par. No. [0003]; example 1 (Family: none)	1-4
P,A	WO 02/10112 A1 (Tokuyama Corp.), 07 February, 2002 (07.02.02), Claims & JP 2002-53522 A	1-4

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C69/013, 69/54, 67/08, 67/03  
C07B61/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C69/013, 69/54, 67/08, 67/03  
C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

DIALOG (STN), CASREACT (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2000-309558 A(住友化学工業株式会社) 2000.11.07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3 4
Y A	JP 2000-229911 A(三菱レイヨン株式会社) 2000.08.22, 【0037】 - 【0039】 (ファミリーなし)	1-3 4
Y A	JP 2000-38362 A(株式会社トクヤマ) 2000.02.08, 【請求項4】, 【0005】 (ファミリーなし)	1-3 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.07.02

国際調査報告の発送日

13.08.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子

4H

3036

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2001-97926 A(ダイセル化学工業株式会社) 2001. 04. 10, 【0013】 , 【0014】 (ファミリーなし)	1-3 4
EX	EP 1215193 A2(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 2002. 06. 19, [0025], EXAMPLE 5-7 & US 2002/77499 A1	1-4
PX	JP 2002-3448 A(株式会社トクヤマ) 2002. 01. 09, 【0003】 , 実施例1 (ファミリーなし)	1-4
PA	WO 02/10112 A1(株式会社トクヤマ) 2002. 02. 07, 請求の範囲 & JP 2002-53522 A	1-4

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**